

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

Rec'd PCT/PTC

31 APR 2005

(43) 国際公開日
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/031098 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 28/10, 24/38 (74) 代理人: 秋元 輝雄 (AKIMOTO, Teruo); 〒107-0062 東京都港区南青山一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004711 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 14 日 (14.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-291870 2002 年 10 月 4 日 (04.10.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 村裡石灰工業株式会社 (MURAKASHI LIME INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒327-0509 栃木県安蘇郡葛生町宮下町1番10号 Tochigi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浦野 輝男 (URANO, Teruo) [JP/JP]; 〒327-0103 栃木県佐野市石塚町775-3 Tochigi (JP). 伊奈 幸雄 (INA, Sachio) [JP/JP]; 〒327-0312 栃木県安蘇郡田沼町栃本2384-9 Tochigi (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIME-BASED COATING MATERIAL COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 石灰系塗材組成物

(57) **Abstract:** A slaked-lime-based coating material composition effective in mitigating sick building syndrome, which is a powdery composition obtained by mixing either calcium hydroxide or a calcium hydroxide/magnesium hydroxide mixture with one or more carrageenans comprising a six-membered-ring galactose skeleton and bonded thereto in equatorial conformation a sulfate group (-OSO₃⁻) and a hydroxy group (-OH), and which is kneaded together with water at time of use. Also provided is a pasty slaked-lime-based coating material composition effective in mitigating sick building syndrome, which is obtained by kneading together with water a powdery composition obtained by mixing either calcium hydroxide or a calcium hydroxide/magnesium hydroxide mixture with one or more carrageenans comprising a six-membered-ring galactose skeleton and bonded thereto in equatorial conformation a sulfate group (-OSO₃⁻) and a hydroxy group (-OH). The carrageenan has long been utilized in food applications and is highly safe. Since the carrageenan is a water-soluble natural polysaccharide, it rapidly dissolves upon mixing with slaked lime and kneading with water. The carrageenan further has excellent water retention and, hence, excess water absorption into bases, e.g., walls, is prevented. The compositions are improved in adhesion to bases, applicability, and water resistance.

(57) 要約: 本発明の消石灰系塗材組成物は、水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 (-OSO₃⁻) ならびに水酸基 (-OH) がエカトリアル配座したカラギーナンの1種または2種以上を混合した粉末で、使用に際し水で混練してなるシックハウス症候群に配慮した消石灰系塗材組成物、あるいは水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 (-OSO₃⁻) ならびに水酸基 (-OH) がエカトリアル配座したカラギーナンの1種または2種以上を混合した粉末で、あらかじめ水で混練してペースト状としたシックハウス症候群に配慮した消石灰系塗材組成物ものであり、前記カラギーナンは食品用途に利用されてきた長い経緯があり、安全性が高い上、水溶性天然多糖類であるため、消石灰系と混ぜ、水で混練する際も速やかに溶解し、保水性にも優れるので壁等の下地に吸水されにくく、下地に対する付着性、作業性、耐水性が改善される。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/031098 A1

明 細 書

石灰系塗材組成物

5 技術分野

本発明は下地に対する付着性、作業性、耐水性を改善し、シックハウス症候群に配慮した水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物系（以下、消石灰系とする）塗材組成物に関する。

10 背景技術

消石灰系左官材料、すなわち漆喰は消石灰に糊としつのまた、ふのり、銀杏草などの天然海藻やすさ等の繊維を加えて水で練ったものであり、古来より壁、屋根、塀等に鰻などを用いて施工する建築材料である。

- 糊材として使用する天然海藻はつのまた、ふのり、銀杏草などの特定の海藻を
- 15 熱水で溶解させたのち消石灰に添加し、加水して混練すると消石灰ペーストを増粘させ、作業性を改善し、塗布後、空気中の炭酸ガスを固定化し、炭酸カルシウムを生成する際に硬化して、下地に対する付着性、表面硬度、耐クラック性、耐水性などの性能を向上させる。

- また最近では工事現場における人件費の節約、作業の効率化および品質の安定
- 20 化に配慮して、予め基材、糊材、繊維などを混合した既調合型が好まれている。
- この際、糊材としては上記天然海藻を蒸して乾燥し、粉末化して得られる粉つのまた、メチルセルロースやセルロース誘導体などの水溶性粉末樹脂が使用されている。これら糊材はアルカリ領域でもゲル化することなく少量の添加で下地に対する付着性、保水性、作業性、表面硬度の増強などに有効である。

- 25 一方、現在の住環境は省力化・省コストの追求により合板や壁紙、樹脂系塗料が多く使われている。その結果、ホルムアルデヒドをはじめとする揮発性有機溶

- 剤が室内に揮散してシックハウス症候群を引き起こす要因となっている。このような状況下、自然素材の建材、無機物質系のものが見直されている。特に漆喰等は厚塗りや立体模様仕上げによって独特の重厚感と高級感が得られ、多様な意匠の表現が可能であることに加えて空気浄化性、調湿性、防カビ性等の環境浄化機能
- 5 能を有することから「環境共生住宅」の建材と位置づけされている。

- しかし、上記天然海藻はそのままでは使用できず、水に溶解して使用するが、冷水に不溶であるため煮沸して溶解し、不溶解分を除去してから消石灰系に添加し、混水量を調製しながら作業に適した消石灰系ペーストを得ている。さらに煮沸しても不純物が多いため、溶解性が低く、不溶解分の除去、特有な強い臭気、
- 10 腐敗しやすいので保存できないなどの問題がある。

また、粉つのまたは天然海藻を乾燥し、粉末したもので不純物を多く含むため水に対する溶解性が低く、熱水抽出したつのまた糊を用いた場合と比較すると効果を発現しにくい。

- 一方、メチルセルロースやセルロース誘導体などの水溶性粉末樹脂は、消石灰
- 15 系ペーストの保水性、増粘性に優れるものの粘着性が強すぎるため、鋳塗り作業時の鋳離れ性が悪くなり、一定の厚さに平滑に塗布することが困難である。さらに塗布後の硬化体の耐水性、例えば雨水による濡れ、乾燥の繰り返しにより下地界面と剥離、亀裂の発生などに難点があるので天然海藻を使用したものと比較して課題を抱えている。

- 20 本発明の目的は消石灰系左官材料として具備すべき性能を付与した塗材組成物を提供することである。

発明の開示

- すなわち、本発明の請求項1は、水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと
- 25 水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 ($-OSO_3-$) ならびに水酸基 ($-OH$) がエカトリアル配座したカ

ラギーナンの1種または2種以上を混合した粉末で、使用に際し水で混練してなる消石灰系塗材組成物に関するものである。

本発明の請求項2は、水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基
5 (—OSO₃—) ならびに水酸基(—OH) がエカトリアル配座したカラギーナンの1種または2種以上を混合した粉末で、あらかじめ水で混練してペースト状とした消石灰系塗材組成物に関するものである。

本発明の請求項3は、請求項1項または請求項2項に記載の消石灰系塗材組成物において、六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基(—OSO₃—) ならびに
10 水酸基(—OH) がエカトリアル配座したカラギーナンが、ラムダ(λ) カラギーナン、ミュー(μ) カラギーナン、ニュー(ν) カラギーナン、クサイ(ξ) カラギーナン、パイ(π) カラギーナン、またはシータ(θ) カラギーナンであることを特徴とするものである。

本発明の請求項4は、請求項1項、請求項2または請求項3項に記載の消石灰系塗材組成物において、水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物100質量部に対して所定のカラギーナンを0.1質量部～5.0質量部加えてなることを特徴とするものである。

本発明の請求項5は、請求項1項から請求項4項のいずれかに記載の消石灰系塗材組成物において、水酸化カルシウムとして消石灰を用い、水酸化カルシウム
20 と水酸化マグネシウムの混合物としてドロマイトプラスターあるいは軽焼ドロマイト水和物を用いることを特徴とするものである。

本発明の請求項6は、請求項1項から請求項5項のいずれかに記載の消石灰系塗材組成物において、水硬性組成物、左官用混和剤、骨材から選ばれる少なくとも1種を配合することを特徴とするものである。

25 本発明の請求項7は、請求項1項から請求項6項のいずれかに記載の消石灰系塗材組成物において、左官材料として使用することを特徴とするものである。

以上のように、本発明に係る消石灰系塗材組成物は、水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナン (carrageenan) の六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3^-$) ならびに水酸基 ($-\text{OH}$) がエカトリアル配座 (equatorial conformation) したカラギーナンの 1 種または 2 種以上を混合した粉末で、使用に際し水で混練してなるもの、あるいは水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3^-$) ならびに水酸基 ($-\text{OH}$) がエカトリアル配座したカラギーナンの 1 種または 2 種以上を混合したもので、あらかじめ水で混練してペースト状としたものである。

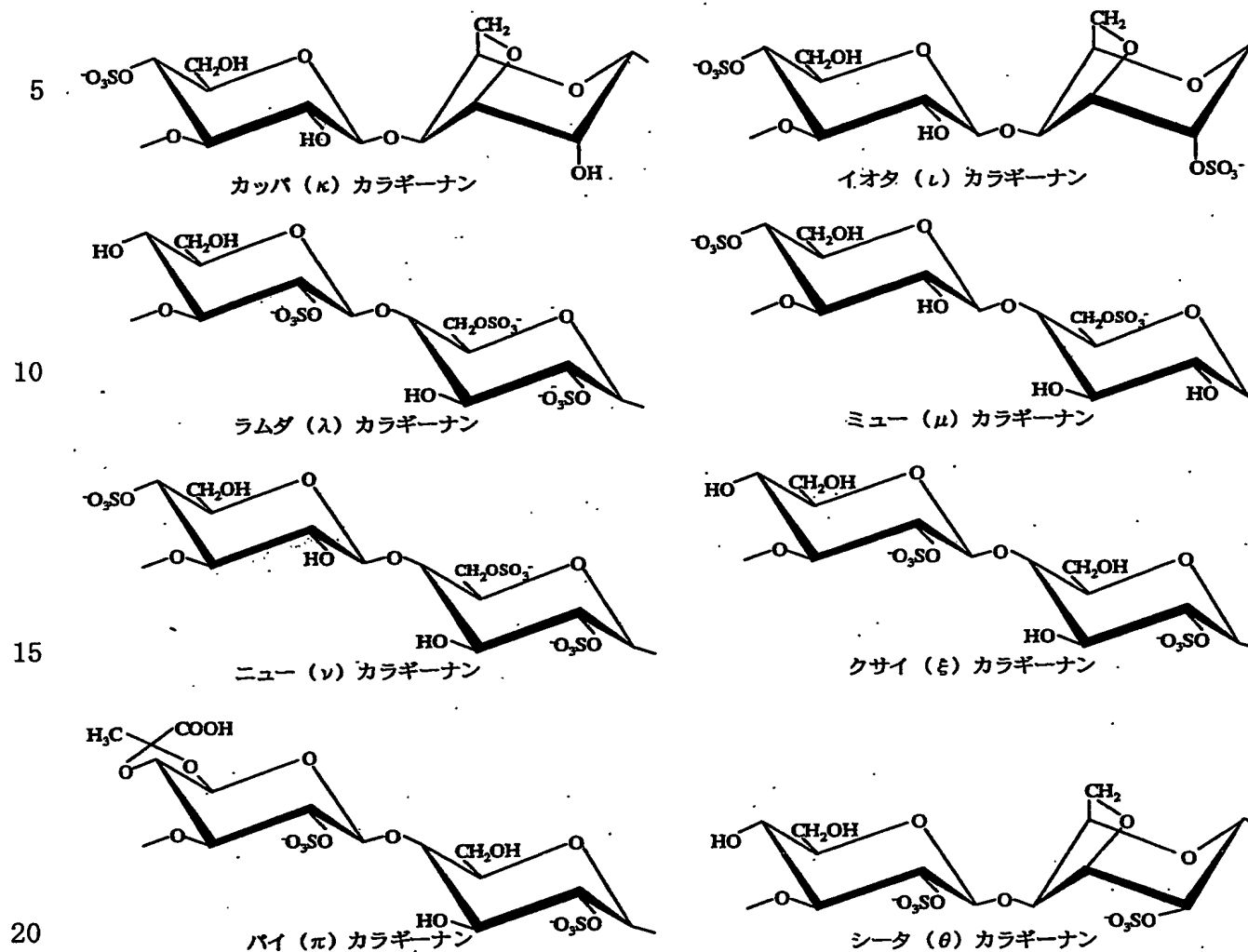
10 六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3^-$) ならびに水酸基 ($-\text{OH}$) がエカトリアル配座したカラギーナンとしては、ラムダ (λ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、クサイ (ξ) カラギーナン、パイ (π) カラギーナン、またはシータ (θ) カラギーナンが挙げられる。

15 以下、本発明について詳細に説明する。

カラギーナンは紅藻類などの天然海藻から抽出し精製したガラクト硫酸エステルを主成分とする分子量 10^5 程度の水溶性天然多糖類である。その分子構造の違いから、カップ (κ) カラギーナン、イオタ (ι) カラギーナン、ラムダ (λ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、クサイ (ξ) カラギーナン、パイ (π) カラギーナンが知られている。その他天然には存在しないがラムダ (λ) カラギーナンをアルカリ処理等して得られる、シータ (θ) カラギーナンがある。カップ (κ) カラギーナン、イオタ (ι) カラギーナン、ラムダ (λ) カラギーナンは量的に多く存在するので商業上重要であるがその他は存在が知られている程度である。これら 8 種類のカラギーナンの構造式を下記の式 1 (國崎直道・佐野征男：株式会社幸書房発行「食品多糖類—乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：100頁より引用) に示す。

25

【式1】

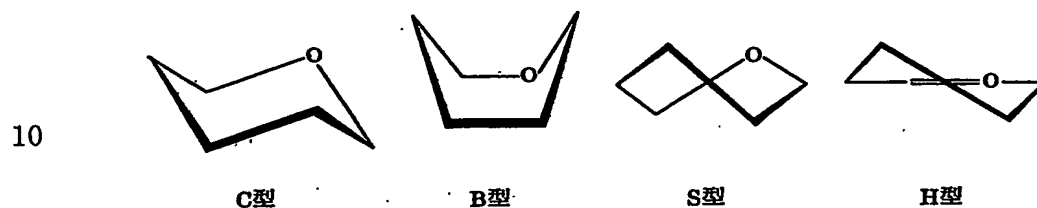


カラギーナンの構造は、 β -D-ガラクトースと、 α -D-ガラクトースの β -1, 4結合と α -1, 3結合が交互に繰り返されたものである。各タイプの構造上の違いは、ガラクトース骨格の六員環構造と、ガラクトース骨格に存在する硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3^-$) ならびに水酸基 ($-\text{OH}$) の立体配座の違いによって分類される。

カラギーナン構造中のガラクトース骨格が取り得る六員環構造にはイス (Chair) 型 (C型と略称)、ボート (Boat) 型 (B型と略称)、ツイストボート (Twist-boat、またはSkew-boat) 型 (S型と略称)、半イス (Half-chair) 型 (H型と略称) があるが、全てのカラギーナンはC型である。これを図示すると下記の式2

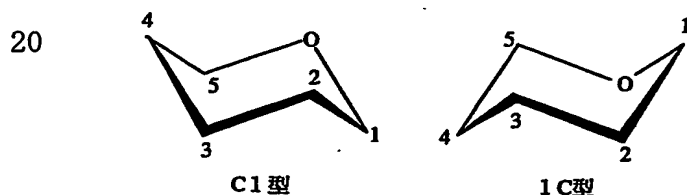
- 5 (國崎直道・佐野征男：株式会社幸書房発行「食品多糖類—乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：105頁より引用) の通りである。

【式2】



- C型には式3 (國崎直道・佐野征男：株式会社幸書房発行「食品多糖類—乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：105頁より
15 用) に示すように、2つの異なるC1型 (またはC-1位とC-4位の炭素原子の上下を表し、 4C_1 型と表記)、1C型 (またはC-1位とC-4位の炭素原子の上下を表し、 1C_1 型と表記) が存在する。

【式3】



- カラギーナンは、 β -D-ガラクトースと、 α -D-ガラクトースの六員環構
25 造が、C1型とC1型で結合およびC1型と1C型で結合したものである。

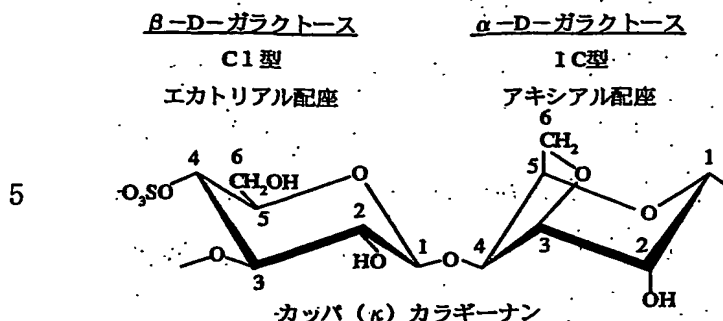
ガラクトース骨格に存在する硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3^-$) ならびに水酸基

(-OH) の立体配座にはエカトリアル配座 (equatorial conformation) とアキシアル配座 (axial conformation) があり、エカトリアル配座とは硫酸エステル基 (-OSO_3^-)、水酸基 (-OH) がガラクトース六員環骨格の同一平面上の水平方向に突き出ていることを言い、これをエカトリアル (equatorial ; “赤道方向の” 意) 配座と言う。また、アキシアル配座とはこれらの官能基がガラクトース六員環骨格の上下方向に突き出ていることを言い、これをアキシアル (axial ; “軸方向の” 意) 配座と言う。

10 カップパ (κ) カラギーナン、イオタ (ι) カラギーナンの水溶液は金属イオンによりゲル化するが、ラムダ (λ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、クサイ (ξ) カラギーナン、パイ (π) カラギーナン、シータ (θ) カラギーナンはゲル化せず、増粘性を示す。両者の違いはガラクトース骨格に存在する硫酸エステル基 (-OSO_3^-) ならびに水酸基 (-OH) の立体配座に起因する。また、全てのタイプのカラギーナンは全 pH 領域で負の電荷を有するので、金属イオンとは静電的相互作用を示す。

15 すなわち、カップパ (κ) カラギーナン、イオタ (ι) カラギーナン水溶液のゲル化はカラギーナン構造中の硫酸エステル基 (-OSO_3^-) と金属イオンとの架橋反応によるものである。代表してカップパ (κ) カラギーナンの構造を式 4 (國崎直道・佐野征男：株式会社幸書房発行「食品多糖類—乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：106頁より引用) に示す。式中の左
20 側が β -D-ガラクトースユニットで六員環構造が 4C_1 型 (4C_1 型)、官能基の立体配座がエカトリアル配座である。また、右側が α -D-ガラクトースユニットで六員環構造が 1C_1 型 (4C_1 型)、官能基の立体配座がアキシアル配座である。カップパ (κ) カラギーナンは β -D-ガラクトースユニットおよび α -D-ガラクトースユニットが β -1, 4 結合、 α -1, 3 結合し、高分子体を構成する。

【式4】



- カッパ (κ) カラギーナンでは右側の α-D-ガラクトースユニットに配座する C-2 位の水酸基 (—OH 基) はアキシアル配座で六員環ガラクトース骨格の上下方向に突き出ている。このため分子間の相互作用が強く、カッパ (κ) カラギーナンの高分子鎖は互いに絡み合うことで安定化し、らせん構造を形成する。したがって、水溶液は金属イオンが存在するとカッパ (κ) カラギーナンの高分子鎖が会合し、架橋して三次元網目構造の構築によりゲル化する。
- 15 一方、ラムダ (λ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、クサイ (ξ) カラギーナン、パイ (π) カラギーナンの各ガラクトース骨格の六員環構造は C1 型 (⁴C₁ 型) のみで構成され、官能基の立体配座はエカトリアル配座である。

代表してラムダ (λ) カラギーナンの構造を式 5 (國崎直道・佐野征男：株式会社幸書房発行「食品多糖類—乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：103頁より引用) に示す。

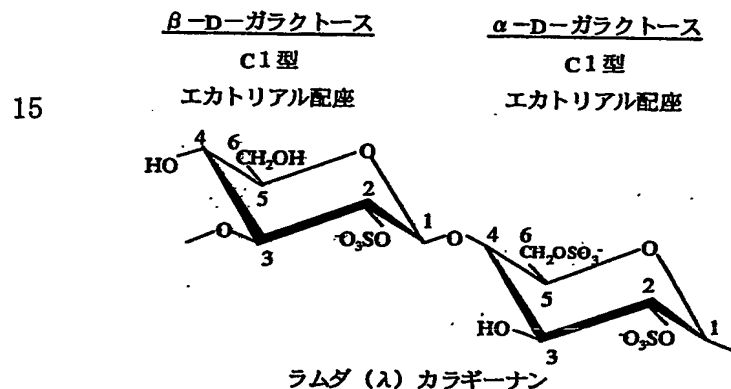
式中の左側が β-D-ガラクトースユニット、右側が α-D-ガラクトースユニットでいずれもガラクトース骨格の六員環構造は β-D-ガラクトースユニット、α-D-ガラクトースユニットとも C1 型のみ (⁴C₁ 型) で、官能基の立体配座はエカトリアル配座である。

ラムダ (λ) カラギーナンの β-D-ガラクトースユニットは C-2 位に硫酸

エステル基 ($-\text{OSO}_3^-$)、C-4位、C-6位に水酸基 ($-\text{OH}$) を、 α -D-ガラクトースユニットはC-2位、C-6位に硫酸エステル基、C-3位に水酸基を有するが、いずれも立体配座はエクatorial配座である。

- すなわち、ガラクトース六員環骨格にエクatorial配座した硫酸エステル基、
- 5 水酸基は六員環の同一平面上の水平方向に突き出ており、相互に反発し合い安定化しているため、分子間の
- 相互作用が弱く、らせん構造は形成しない。よって水溶液は金属イオンとの架橋反応を生じず、ゲル化しないで増粘性を示す。他のミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、クサイ (ξ) カラギーナン、パイ (π) カラギーナン
- 10 ンについても同様な理由により、水溶液は金属イオンによりゲル化しない。

【式5】



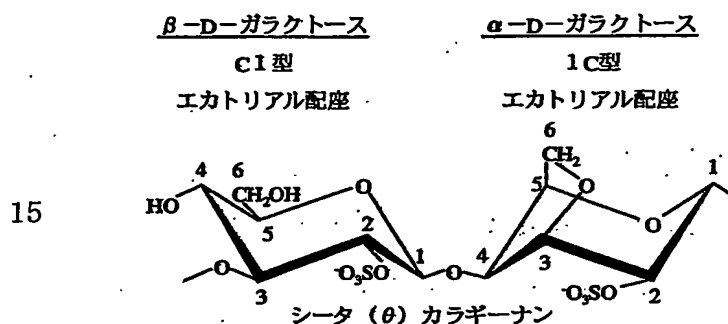
次にシータ (θ) カラギーナンの構造式を式6 (國崎直道・佐野征男：株式会社幸書房発行「食品多糖類—乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：103頁より引用) に示す。

- シータ (θ) カラギーナンは、カッパ (κ) カラギーナン、イオタ (ι) カラ
- 25 ギーナンと同様に式中の左側が β -D-ガラクトースユニットで六員環構造がC1型 (${}^4\text{C}_1$ 型)、右側が α -D-ガラクトースユニットで六員環構造が1C型 (${}^4\text{C}_1$ 型) であるが、官能基の立体配座はいずれも、エクatorial配座である。

すなわち、シータ（ θ ）カラギーナンの、 β -D-ガラクトースユニットは、C-2位に硫酸エステル基、C-4位、C-6位に水酸基が、 α -D-ガラクトースユニットはC-2位に硫酸エステル基を有するが、いずれも立体配座はエカトリアル配座である。

- 5 すなわち、ガラクトース六員環骨格にエカトリアル配座した硫酸エステル基、水酸基は六員環の同一平面上の水平方向に突き出ており、相互に反発し合い安定化しているため、分子間の相互作用が弱く、らせん構造は形成しない。よって水溶液は金属イオンとの架橋反応を生じず、ゲル化しないで増粘性を示す。

10 【式6】



- 20 カラギーナンは、紅藻類のなかでも特にツノマタ属（例えば、*Chondrus crispus*, *Chondrus ocellatus*）、キリンサイ属（例えば、*Gigartina stellata*, *Gigartina acicularis*, *Gigartina pistillata*, *Gigartina radula*）、スギノリ属（例えば、*Eucheuma spinosum*, *Eucheuma cottoni*）、クロハギンナンソウ属（例えば、*Iridaea*）、イバラノリ属（例えば、*Hypnea musciformis*）、サイミ属（例えば、*Ahnfeltia concinna*）、オキツノリ属に豊富に含まれていることが知られている。
- 25 これら海藻中のカラギーナン含有量は採取地、時期により変動するが例えば、ツノマタ属の*Chondrus crispus*ではカップ（ κ ）カラギーナンが12～33%、

ラムダ (λ) カラギーナンが7~21%、他に少量のミュー (μ) カラギーナン、イオタ (ι) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、キリンサイ属の *Gigartina stellata* ではカップ (κ) カラギーナンが15%前後、ラムダ (λ) カラギーナンが12%前後、他に少量のミュー (μ) カラギーナン、イオタ (ι) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、*Gigartina acicularis* ではカップ (κ) カラギーナンが4%前後、ラムダ (λ) カラギーナンが30%前後、他にミュー (μ) カラギーナン、*Gigartina pistillata* ではカップ (κ) カラギーナンが8%前後、ラムダ (λ) カラギーナンが30%前後、他にミュー (μ) カラギーナン *Gigartina radula* ではカップ (κ) カラギーナンが28%前後、ラムダ (λ) カラギーナンが8%前後、他にミュー (μ) カラギーナン、スギノリ属の *Eucheuma spinosum* ではイオタ (ι) カラギーナンを主とし、少量のニュー (ν) カラギーナン、*Eucheuma cottoni* ではカップ (κ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナンを主とすることが報告されており、天然海藻には種々のタイプのカラギーナンを含み、消石灰系左官材料の糊として好ましくないゲル化能を有するカラギーナン (カップ及びイオタ) を含んでいることが分かる。

一般的なカラギーナンの製造方法は上記海藻を洗浄した後、熱湯に浸して抽出を行う。このとき抽出効率を高めるためアルカリを添加し、ろ過助剤等の使用によりろ過し、カラギーナン溶液を得る。溶液を濃縮後、アルコールを添加するアルコール沈殿法か、カリウムイオンのような金属イオンを添加する加圧脱水法 (ゲルプレス法) により、ゲル化した不溶解分とを分離することでゲル化するカップ (κ) カラギーナン、イオタ (ι) カラギーナンとゲル化しないラムダ (λ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、クサイ (ξ) カラギーナン、パイ (π) カラギーナンに分離される。

食品用途にはこれを粉末化したものが目的に応じて使用される。シータ (θ) カラギーナンはラムダ (λ) カラギーナンをアルカリ処理等して得られる。

食品用途には特に食用糊の原料として重要であり、煮こごりやスープなどの料

理用として、またハム、ソーセージ、アイスクリーム、プリン、ヨーグルト、マーガリン、ジャム、缶詰などの食品工業用乳化剤・安定化剤として極めて広い用途を有しており、その歴史も長い。

本発明で使用されるカラギーナンとしては金属イオンによりゲル化しないラム
5 ダ (λ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、
クサイ (ξ) カラギーナン、パイ (π) カラギーナン、シータ (θ) カラギーナ
ンが選ばれ、前述の一般的な製造方法によって得られるものを使用すればよく、
食品用あるいは工業用であることを問わない。

また、ラムダ (λ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν)
10 カラギーナン、クサイ (ξ) カラギーナン、パイ (π) カラギーナン、シータ
(θ) カラギーナンの単独または2種以上混合したものを使用しても同様な効果
をもたらす。

なかでもラムダ (λ) カラギーナンは量的に多く存在し、商業上の取引も盛ん
であることから、これを使用することが好ましい。

15 本発明で使用される消石灰系としては水酸化カルシウムを主成分とする消石灰
と水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムからなるドロマイトプラスターが挙げ
られる。

ドロマイトプラスターは、日本工業規格 (J I S) A 6 9 0 3 に規定される
ものである。即ち、ドロマイトを焼成して酸化カルシウムと酸化マグネシウムに
20 した後、水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムとなるまで十分に消化したもの
をボールミルその他で粉砕して、エアセパレータなどで分級したものである。

消石灰系化合物は (J I S) A 6 9 0 2 左官用消石灰、(J I S) A 6
9 0 3 ドロマイトプラスターが望ましいが、工業用消石灰、軽焼ドロマイト水
和物 (主成分 ; 水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム) でも使用できる。

25 本発明の消石灰系塗材組成物には必要に応じて公知の水硬性組成物を添加して
もよい。該水硬性組成物としては石膏、普通ポルトランドセメント、早強ポルト

ランドセメント、アルミナセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、着色セメントなどが挙げられる。

また、左官用混和剤としてメチルセルロースやエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセル
5 ロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニ
ルアルコール、ポリアクリルアミドなどの水溶性高分子化合物やアクリル系高分
子エマルジョン、酢酸ビニル高分子エマルジョン、エチレンー酢酸ビニル系高分
子エマルジョン、SBR系高分子エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョンなど
を添加してもよい。

10 また、骨材として、川砂、山砂、珪砂、寒水砂、軽量骨材等や植物繊維（麻す
さ、ジュートすさ、マニラ麻、和紙、しゅろ、木材パルプ、ケナフ）や無機繊維
（石綿、岩石綿、ガラス繊維など）および有機繊維（ポリアミド繊維、ポリエス
テル繊維、ポリプロピレン繊維、ビニロン繊維、炭素繊維など）等を配合しても
差し支えない。

15 本発明で使用されるカラギーナンの添加量は左官材料に所望の物性を付与する
に十分な量を定めればよいが、一般的には消石灰系100質量部に対し、0.1
質量部～5.0質量部の範囲で用いられる。使用量が0.1質量部未満の場合、
消石灰系ペーストの保水性に不足が生じたり、作業性の改善が見込まれない場合
20 がある。また使用量が5.0質量部を超えて使用した場合、付着強度が低下し
たり、混水量の増加による乾燥収縮が著しいものになり、硬化体に収縮亀裂を發
するので好ましくない。

消石灰系と本発明で使用されるカラギーナンを混合させる装置は、両者を均一
に混合攪拌できる装置であれば良く、装置の種類を問わず利用できる。

本発明の塗材組成物は使用に際して水を加えてよく混練し、作業に適したペー
25 スト状にして施工する。また、本発明の塗材組成物は水酸化カルシウム、水酸化
マグネシウム由来のアルカリ下で安定なペースト状を長期間保持できるので、予

め水を加えて練った消石灰系ペーストの水分が蒸発しないように缶、ポリ容器等に密封しておけば、開封後、そのまま施工できる。いずれの場合も、施工法は問わず、例えば鏝塗り、吹き付け、ローラー工法等が採用される。

5 発明を実施するための最良な形態

以下、実施例により本発明の製造方法の具体例及びその効果を説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

10 なお、実施例で使用した消石灰は（J I S）A 6902に合格する左官用消石灰、ドロマイトプラスターは（J I S）A 6903に合格するドロマイトプラスターである。

カラギーナンは六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3^-$ ）ならびに水酸基（ $-\text{OH}$ ）がエカトリアル配座したカラギーナンの中から、代表してラムダ（ λ ）カラギーナンを選定した。

15 また、消石灰系ペーストは（J I S）R5201に規定するビカー針装置を用いて一定の標準軟度に調整したものを使用し、標準軟度の加水量を標準混水量（%）とした。

（実施例1）

20 左官用消石灰100質量部、ラムダ（ λ ）カラギーナン（新田ゼラチン株式会社製、商品名；ニッタカラギーナン L-1）1.0質量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は88.1%であった。ペーストは無臭、純白であった。

25 下地に対する付着強度についてはコンクリート板に接着増強材としてエチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂エマルジョン（村瀬石灰工業株式会社製、商品名；フジプライマー、固形分；45%）の3倍清水希釈液を刷毛で塗布後、十分に乾燥させてからこのペーストを2mm厚に塗った。

室内で静置、養生を行い28日目に建研式接着力試験機を用いて接着力試験

(付着力試験)を行った。測定に際し、表面に速乾性エポキシ樹脂で金具(接着面積; 40mm×40mm)を接着し、電動カッターで金具四辺に切りこみを入れ、試験に供した。作業性については鋳塗りによる官能試験で評価した(作業性評価基準; ◎:優れている ○:良い △:普通 ×:劣る)。

- 5 耐水性試験についてはモルタル供試体(100mm×100mm×10mm)に上記の接着増強材を塗布後、十分に乾燥させてからペーストを2mm厚に塗った。一週間養生後、一夜(16時間)水浸した後、取り出して直射日光に8時間さらし、再び水浸を繰り返した。耐水性試験結果は表面に変化が認められるまでの日数で示す。結果を表1に示す。

10 (実施例2)

左官用消石灰100質量部、ラムダ(λ)カラギーナン(新田ゼラチン株式会社製、商品名;ニッタカラギーナン L-1)2.0質量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製)4質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は93.1%であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性、

- 15 耐水性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

(実施例3)

左官用消石灰100質量部、ラムダ(λ)カラギーナン(新田ゼラチン株式会社製、商品名;ニッタカラギーナン L-1)4.0質量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製)4質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は97.8%であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性、

- 20 耐水性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

(実施例4)

実施例3で調製したペーストの一部を缶に密封し、室温で1カ月経過後開缶し、付着強度、作業性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

25 (実施例5)

ドロマイトプラスター100質量部、ラムダ(λ)カラギーナン(新田ゼラチン

ン株式会社製、商品名；ニッタカラギーナン L-1) 1. 0質量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製) 5質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は73.7%であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

5 (実施例6)

ドロマイトプラスター100質量部、ラムダ(λ)カラギーナン(新田ゼラチン株式会社製、商品名；ニッタカラギーナン L-1) 2. 0質量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製) 5質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は84.0%であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、
10 作業性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

(実施例7)

ドロマイトプラスター100質量部、ラムダ(λ)カラギーナン(新田ゼラチン株式会社製、商品名；ニッタカラギーナン L-1) 4. 0質量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製) 5質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。
15 標準混水量は100.0%であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

(比較例1)

比較例1では金属イオンによりゲル化する、カラギーナンのうち、代表してカップパ(κ)カラギーナンを選定して行った。

20 すなわち、左官用消石灰100質量部、カップパ(κ)カラギーナン(MRCポリサッカライド株式会社製、商品名；MW 351) 1. 0質量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製) 4質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は91.4%であった。ペーストは無臭、純白であったが、塗布後まもなく表面にクラックが認められた。養生後の付着強度はラムダ(λ)カラギーナ
25 ンを使用した場合(実施例1)と比べ著しく低かった。付着強度、作業性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

(比較例 2)

比較例 1 と同様に使用したカラギーナンはカップ (κ) カラギーナンである。
すなわち、左官用消石灰 100 質量部、カップ (κ) カラギーナン (MRCポリサ
ツカライド株式会社製、商品名 ; MW 351) 2.0 質量部、ジュートすさ (松
5 崎建材株式会社製) 4 質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混
水量は 95.8% であった。ペーストは無臭、純白であったが、塗布後まもなく
表面にクラックが認められた。養生後の付着強度はラムダ (λ) カラギーナンを
使用した場合 (実施例 2) と比べ著しく低かった。付着強度、作業性についての
試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

10 (比較例 3)

比較例 1 と同様に使用したカラギーナンはカップ (κ) カラギーナンである。
すなわち、左官用消石灰 100 質量部、カップ (κ) カラギーナン (MRCポリサ
ツカライド株式会社製、商品名 ; MW 351) 4.0 質量部、ジュートすさ (松
崎建材株式会社製) 4 質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混
15 水量は 106.0% であった。ペーストは無臭、純白であったが、塗布後まもなく
表面にクラックが認められた。養生後の付着強度はラムダ (λ) カラギーナン
を使用した場合 (実施例 3) と比べ著しく低かった。付着強度、作業性について
の試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

(比較例 4)

20 左官用消石灰 100 質量部、粉つのまた 2.0 質量部、ジュートすさ (松崎建
材株式会社製) 4 質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量
は 94.1% であった。ペーストはつのまた特有の匂いがし、黄色系の呈色が認
められた。養生後の付着強度はラムダ (λ) カラギーナンを使用した場合 (実施
例 2) と比べ著しく低かった。付着強度、作業性、耐水性についての試験を実施
25 例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

(比較例 5)

左官用消石灰 100 質量部、乾燥つのまた 640 g を 10 L の水に投入し煮沸して溶解後、不溶解分を除去したつのまた液（固形分約 6.0%）33 質量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4 質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 86.1% であった。ペーストはつのまた特有の匂いが
5 し、黄色系の呈色が認められた。養生後の付着強度は同量のラムダ（ λ ）カラギーナンを使用した場合（実施例 2）と比べ著しく低かった。付着強度、作業性、耐水性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

（比較例 6）

左官用消石灰 100 質量部、メチルセルロース（信越化学株式会社製、商品
10 名；90SH-4000）0.5 質量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4 質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 92.0% であった。作業性は鰻離れ性が悪く、一定の厚さに平滑に塗布することが困難であった。養生後の付着強度は著しく低かった。耐水性においては 6 日経過後、供試体に亀裂が発生し、一部下地界面との剥離が認められた。付着強度、作業性、耐水
15 性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

（比較例 7）

左官用消石灰 100 質量部、メチルセルロース（信越化学株式会社製、商品
名；90SH-4000）1.0 質量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4 質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 94.1% で
20 った。作業性は鰻離れ性が悪く、一定の厚さに平滑に塗布することが困難であった。養生後の付着強度はラムダ（ λ ）カラギーナンを使用した場合（実施例 1）と比べ著しく低かった。付着強度、作業性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

（比較例 8）

25 左官用消石灰 100 質量部、メチルセルロース（信越化学株式会社製、商品名；90SH-4000）2.0 質量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4

質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は98.0%であった。作業性は鰻離れ性が悪く、一定の厚さに平滑に塗布することが困難であった。養生後の付着強度は、ラムダ (λ) カラギーナンを使用した場合（実施例2）と比べ著しく低かった。付着強度、作業性についての試験を実施例1と同様に
5 行った。結果を表1に示す。

（比較例9）

左官用消石灰100質量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は83.3%であった。養生後の付着強度は著しく低く、測定できなかった。

10 （比較例10）

ドロマイトプラスター100質量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4質量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は70.0%であった。養生後の付着強度は著しく低かった。

表1に示したように本発明の消石灰系塗材組成物は作業性に優れ、硬化後の強度
15 発現、下地との接着性、耐水性も良好であり、消石灰系塗材として優れたものである。また、本発明の消石灰系塗材は使用に際し、水を加えて練って施工してもよく、予め水を加えて練り置きしたものを施工してもよい。さらに食用として利用されている糊を使用しているので、安全性は極めて高い。

一方、金属イオンによりゲル化する性質を持つカップ (κ) カラギーナンを使用した場合（比較例1、比較例2および比較例3）は塗布後まもなく表面にクラックが生じ、養生後の付着強度も著しく低かった。粉つのまた、乾燥つのまたを煮沸溶解したつのまた液を使用した場合（比較例4および比較例5）は耐水性、作業性に問題はなかったが、強度増進に乏しく、つのまた特有の匂いがし、作業
20 する上で問題であることならびに黄色系の呈色が認められた。メチルセルロース
25 を使用した場合（比較例6および比較例7および比較例8）は匂いは感じられなかったが、耐水性試験において供試体表面に亀裂、一部下地界面との剥離が認め

られた。作業性については鰻伸び性に優れるものの、粘着性が強すぎるため、鰻離れ性が悪くなり、一定の厚さに平滑に塗布することが困難であった。糊材を添加しない場合（比較例 9 および比較例 10）はいずれも付着強度が低かった。

- 実施例では金属イオンによりゲル化しない、カラギーナンの中から、代表して
- 5 ラムダ（ λ ）カラギーナンを選定し実施したが請求項記載の他のタイプのカラギーナンであっても同様な結果を得た。

本発明で使用するカラギーナンは水溶性天然多糖類であるため、消石灰系と混ぜ、水で混練する際も速やかに溶解し、保水性にも優れるので壁等に塗っても下地に吸水されにくく、作業性が向上する特徴を有する。

- 10 また、粉末状であるため消石灰系との既調合物とすることができるので一定の品質を保つことができ、使用に際し水を加え、混練するだけでよいので利便性に優れ、多くの面で効率化を図ることができる。

- さらに保存性に優れ、ペーストを練り置きすることも可能で、天然海藻を使用したときのような特有な臭気や呈色もないので消石灰系塗材組成物として使用する
- 15 ことで白色度が増し、好適である。カラギーナンは食品用途に利用されてきた長い経緯があり、安全性が高いことは言うまでもない。

産業上の利用可能性

- 本発明の消石灰系塗材組成物は、水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと
- 20 水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3^-$ ）ならびに水酸基（ $-\text{OH}$ ）がエカトリアル配座したカラギーナンの 1 種または 2 種以上を混合した粉末で、使用に際し水で混練してなるシックハウス症候群に配慮した消石灰系塗材組成物、あるいは水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六
- 25 員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3^-$ ）ならびに水酸基（ $-\text{OH}$ ）がエカトリアル配座したカラギーナンの 1 種または 2 種以上を混合した粉末

- で、あらかじめ水で混練してペースト状としたシックハウス症候群に配慮した消石灰系塗材組成物ものであり、前記カラギーナンは食品用途に利用されてきた長い経緯があり、安全性が高い上、水溶性天然多糖類であるため、消石灰系と混ぜ、水で混練する際も速やかに溶解し、保水性にも優れるので壁等の下地に吸水され
- 5 にくく、下地に対する付着性、作業性、耐水性が改善されるので、その産業上の利用価値は甚だ大きい。

また、粉末状の本発明の消石灰系塗材組成物は、消石灰系との既調合品とすることができるので一定の品質を保つことができ、使用に際し水を加え、混練するだけでよいので利便性に優れ、多くの面で効率化を図ることができる。

- 10 さらに本発明の消石灰系塗材組成物は、保存性に優れ、ペーストを練り置きすることも可能で、天然海藻を使用したときのような特有な臭気や呈色もないので消石灰系塗材組成物として使用することで白色度が増し、好適である。

15

20

25

(表 1)

	付着強度 (kN)	耐水性試験	作業性 (官能試験)
実施例 1	1. 7 0	3 0 日以上	○
実施例 2	2. 4 0	3 0 日以上	◎
実施例 3	2. 5 0	3 0 日以上	◎
実施例 4	2. 4 8	3 0 日以上	◎
実施例 5	1. 4 5	3 0 日以上	◎
実施例 6	1. 6 2	3 0 日以上	◎
実施例 7	1. 8 8	3 0 日以上	◎
比較例 1	0. 5 9	—	×
比較例 2	0. 5 8	—	×
比較例 3	0. 5 1	—	×
比較例 4	1. 3 2	3 0 日以上	○
比較例 5	1. 7 1	3 0 日以上	○
比較例 6	0. 6 1	6 日 (亀裂発生、一部下地界面と剥離)	△
比較例 7	0. 9 7	6 日 (亀裂発生、一部下地界面と剥離)	×
比較例 8	1. 4 3	6 日 (亀裂発生、一部下地界面と剥離)	×
比較例 9	測定不能	—	×
比較例 1 0	0. 5 5	—	△

請求の範囲

1. 水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3-$) ならび
5 に水酸基 ($-\text{OH}$) がエカトリアル配座したカラギーナンの1種または2種以上を混合した粉末で、使用に際し水で混練してなる消石灰系塗材組成物。
2. 水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3-$) ならび
10 に水酸基 ($-\text{OH}$) がエカトリアル配座したカラギーナンの1種または2種以上を混合した粉末で、あらかじめ水で混練してペースト状とした消石灰系塗材組成物。
3. 六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3-$) ならびに水酸基 ($-\text{OH}$) がエカトリアル配座したカラギーナンが、ラムダ (λ) カラギーナン、ミュー (μ) カラギーナン、ニュー (ν) カラギーナン、クサイ (ξ) カラギー
15 ナン、パイ (π) カラギーナン、またはシータ (θ) カラギーナンである請求項1項または請求項2項に記載の消石灰系塗材組成物。
4. 水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物100質量部に対して所定のカラギーナンを0.1質量部～5.0質量部加えてなる請求項1、請求項2または請求項3に記載の消石灰系塗材組成物。
- 20 5. 水酸化カルシウムとして消石灰を用い、水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物としてドロマイトプラスターあるいは軽焼ドロマイト水和物を用いることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の消石灰系塗材組成物。
6. 水硬性組成物、左官用混和剤、骨材から選ばれる少なくとも1種を配合することを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載の消石灰系塗材組成物。
- 25 7. 左官材料として使用することを特徴とする請求項1から請求項6のいずれかに記載の消石灰系塗材組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B28/10, C04B24/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B28/02-28/12, C04B24/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L ([plaster? or dolomite?] and carrageena?)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2293821 A (SANDOZ LTD.), 10 April, 1996 (10.04.96), Claims & JP 8-109053 A Claims & DE 19537141 A1 & FR 2726550 A1	1-7
A	JP 8-81250 A (Murakashi Lime Industry Co., Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.96), Claims; Par. Nos. [0006] to [0008] (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2003 (10.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B28/10, C04B24/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B28/02-28/12, C04B24/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L ([plaster? or dolomite?] and carrageena?)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	GB 2293821 A (SANDOZ LTD) 1996.04.10, 特許請求の範囲 & JP 8-109053 A, 特許請求の範囲 & DE 19537141 A1 & FR 2726550 A1	1-7
A	JP 8-81250 (村極石灰工業株式会社) 1996.03.26, 特許請求の範囲, [0006]-[0008] (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.07.03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

3029

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.